シリコン発光デバイス ―― 現状と展望 ――

# 木村 忠正・一色 秀夫

# Silicon Luminescent Devices: Present Status and Perspective

# Tadamasa KIMURA and Hideo ISSHIKI

Study on the silicon and silicon-related luminescent devices which are strongly expected for the silicon photonics are reviewed. Bulk crystalline silicon itself is a poor luminescent materials. However, introduction of localized defects, strain or nanostructure has been found to increase the radiative recombination of silicon. Er-Si-O crystal is also expected as a luminescent material at  $1.54 \,\mu$ m. Luminescence of silicon and germanium nanodots, and Si/Ge heterostructures and superlattices are also surveyed.

**Key words:** radiative recombination of silicon, silicon nanocrystal, Er-Si-O crystal, Si/Ge superlattice, quantum dots

#### 1. シリコンの発光

LSI 材料として高度に発達したシリコン(Si)は、縮小 化の技術的困難<sup>1)</sup>, Cu 配線<sup>2)</sup>の高抵抗化,複雑化,信号遅 延などの問題が生じ、Si 細線あるいはフォトニック結晶 を用いた光導波路と光デバイス、光回路の導入が期待され ている.間接ギャップ半導体であるシリコンは,非発光遷 移の影響を受けやすく高い発光効率を得ることが難しかっ た。シリコンによる発光デバイスの可能性が最初に注目さ れたのは、希土類 (Er) ドープシリコンの 1.54 µm LED (light emitting diode) (1985年)<sup>3)</sup>の報告である。その後, ポーラスシリコンの可視発光4,シリコンナノクリスタル (Si-nc)の発光<sup>5</sup>, Er ドープ Si-rich SiO<sub>2</sub> を用いた高効率 LED<sup>6)</sup>など、シリコンをベースとする発光デバイスの開発 研究が精力的になされてきた。特に,2003年末のUCLA (University of California, Los Angeles) からのシリコン ラマン増幅<sup>7)</sup>, 2005 年初めの Intel からのシリコンラマン レーザー<sup>8,9)</sup>の発表は、世界中の光材料、デバイス研究者 の注目を浴び、シリコンベース材料による LED、LD (laser diode) の可能性を期待させるインパクトとなった. シリコン発光デバイスの実用化を目指して、以下のさまざ

まな試みが精力的になされている (図1も参照).

- (1) バルクシリコンのバンド構造変化一直接ギャップ 実現
- (2) 非発光再結合中心の低減あるいは回避一間接ギャッ プでの高効率発光実現
- (3) シリコンナノクリスタルなどの量子サイズシリコンー励起子発光による高効率化
- (4) Er ドープシリコン-1.5 µm 帯の発光および増幅
- (5) Si 基板上の III-V 化合物半導体 LD
- (6) 高 Q 値の光共振器内への組み込み一発光遷移速度 の促進
- (7) SiGe システムの導入--ひずみ導入, 超格子構造,

バンドフォールディング,量子ドットによる発光促進 しかし,現在のところ,シリコン系発光デバイス,特に LD は実現されておらず,III-V 光源を装着する方法で当 面は進むと考えられる.

#### 2. シリコンのバンド間発光

シリコンバルク結晶は室温バンドギャップ $E_{\rm G}$ =1.12 eV (バンド端発光波長 $\lambda_{\rm G}$ ~1.1 $\mu$ m)の間接ギャップ半導体

電気通信大学電気通信学部電子工学科(〒182-8585 調布市調布ケ丘 1-5-1) E-mail: t-kimura@ee.uec.ac.jp



(図1(a))であるので、バンド間発光遷移速度が非常に 遅く(発光再結合寿命:ms~s程度),わずかな非発光中 心(欠陥,不純物)の導入や表面再結合により非発光遷移 速度が発光遷移速度を上回り,発光効率が大きく低下す る.結晶内に生成された電子,正孔対が非発光中心や表面 準位へ拡散し、非発光再結合する. Ngらは、シリコンに 高濃度 B をイオン打込みすると発光効率が増加すること を見いだしたが10), B打込みにより生成された転位の局所 ひずみがまわりのバンド構造を変化させて局所ポテンシャ ル井戸が形成され、キャリヤーがこの井戸に閉じ込められ ることにより表面や欠陥への拡散を抑制すると説明してい る (図1(c)). 一方, Xuのグループは, 一軸方向にナノ パターン加工したシリコン結晶で発光再結合の増加を観測 した。ナノスケール対称性の崩壊によりフォノンの空間的 な局在化が起こる。また、生成された G-center(置換C 原子と格子間 C 原子の対 ( $C_sCi$ )) を介したフォノン選択 制に縛られない発光メカニズム(図1(b))を提案してい る<sup>11)</sup>. 1987年に発表された, Si/SiGe 超格子構造のバン ドフォールディング (図1(a)<sup>12)</sup>) による直接ギャップ半 導体化の理論予測13)は非常に期待がもたれたが、現在ま でに、実験的には観測されていない。

## 3. ナノクリスタルの発光

粒径の小さな(直径~10 nm 以下)ナノクリスタルで構成される多孔質(ポーラス)シリコンや酸化膜中に形成したシリコンナノクリスタル(Si-nc)(図1(d))は,量子閉じ込め効果により高効率の発光をする<sup>14)</sup>. Si-nc の粒径を

小さくすると、実効バンドギャップが増加し発光波長が短 くなるとともに、e-h 対の励起子が Si-nc 内に閉じ込めら れ, 欠陥や不純物による非発光遷移が抑制されるととも に、電子と正孔との波動関数の重なりが実空間および k空間の両方において大きくなり,発光再結合速度が促 進され、発光効率が増加する<sup>5</sup>. Si/SiO<sub>2</sub>界面のPb欠陥 (•Si≡Si₃)が非発光再結合中心として働き、この密度を 低減することが発光効率増大に効果的である。近年、高圧 酸素中での多孔質シリコン界面の酸化により発光強度が ~2 桁上昇することが見いだされたが<sup>15)</sup>, Si/SiO<sub>2</sub> 界面の 非発光再結合欠陥の低減が Si-nc の発光効率増大にいかに 重要であるかを示した研究として注目される. Si-nc で 誘導放出によるレーザー発光、あるいは、光導波路構造 における増幅(利得)が期待され, VSL (variable stripe length)法により1以上の利得を測定したとの報告<sup>16)</sup>もあ るが、VSL 評価のみでは利得の確認はできないという指 摘もある<sup>17)</sup>. Si-nc にすることにより直接ギャップへと変 わることも期待されるが、2~3 nm 径の Si-nc の発光には、 依然,フォノンの関与が認められ,間接ギャップであ る<sup>18-20)</sup>. さらに, Si-nc では, キャリヤーが Si-nc に局在化 するために実効的に高密度キャリヤーとなり、オージェ非 発光遷移が増すという問題もあり<sup>21,22</sup>, Si-nc による光増 幅、誘導放出の実現の可能性に関しては熱い論争が続いて いる。

### 4. Er ドープシリコンの発光

希土類イオンの4f内殻準位間の遷移(図2)による発



図2 Si中のErのエネルギー授受機構. ① Si中eh再結合 エネルギー ⇒ Er4f電子励起 (via トラップ), ② 励起Er ⇒ Siへのエネルギーバックフロー (via トラップ,フォノン介 在:温度消光), ③ 励起Er ⇒ Si中の自由電子 (or 正孔) 励 起(オージェ消光), ④ 励起Er ⇒ 他のEr (基底状態) 励起, or Er (励起状態) 励起 (up-conversion).

光は、スペクトル幅が狭く、発光波長の温度依存性が少な く、固体レーザー、種々の蛍光材料、あるいは、ファイバ ーレーザーや増幅器に利用されている。これら誘電体の母 材に希土類イオンをドープした材料では、光あるいは電子 ビームで希土類イオンの4f内殻電子を直接励起して発光 させるが、光による希土類イオンの励起断面積は~10<sup>-21</sup>/ cm<sup>2</sup> オーダーと小さい。

1983年に Ennen らは、希土類イオンドープ半導体に光 照射し, 生成された電子正孔対の再結合エネルギーで希土 類イオンを励起できる(これを間接励起とよび、希土類イ オンの4f電子を光で励起することを直接励起とよぶ)こ とを見いだした<sup>23)</sup>.フォトキャリヤーで間接励起する場合 の等価励起断面積は、直接励起する場合に比べ、4~5桁 大きな 10<sup>-16</sup>/cm<sup>2</sup> のオーダーになる<sup>24)</sup>. 希土類イオンドー プ半導体の発光は、Si<sup>3,6)</sup>、GaAs<sup>25)</sup>、GaN<sup>26)</sup>などにおい て, Er, Eu, Tm など可視から近赤外まで自然放出光の EL (electro-luminescence) が報告されている. すでに, GaN: Eu で光励起による誘導放出が報告されており<sup>27)</sup>, 希土類ドープ半導体による電流注入レーザーダイオードの 実現が期待されている。シリコンフォトニクス用光源とし て、1.54 µm 付近で発光するエルビウム (Er) ドープシリ コン系材料による LD が期待されており、今日までもっと も精力的に研究されてきた材料である。発光効率の増大、 誘導放出や光利得の実現に向け、高濃度 Er 導入や種々の 非発光要因の分析とその低減の努力がなされてきており, その解決の努力について以下に詳述する。

#### 4.1 シリコンへの Er 固溶限界 (~10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>)

微小発光源の実現のためには、~10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>以上(~1% 原子密度以上)のEr濃度が望まれる。しかし、単結晶シ リコンへのErの溶解度は小さく(<10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>)、高濃度 Erでは、Erの凝縮、析出、あるいは、Si結晶欠陥が生成 され、発光強度は10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>あたりを最高に、それ以上の Er濃度では減少する。酸素をEr濃度以上に共添加する ことにより、溶解度の増加や欠陥の生成を抑えることが可 能で、また温度消光(後述)も抑えられ、室温発光効率が 低温の数分の1程度に改善されるが、酸素の共添加により 高抵抗になる。STマイクロエレクトロニクスが発表した SRSO(Si-rich SiO<sub>2</sub>)を用いたLED<sup>6)</sup>は、Erドープ層を i層とした pin構造の逆バイアスによる衝突励起EL発光 であり、この方法では電流注入による光増幅器やレーザー ダイオードは難しい。

#### 4.2 発光遷移速度の促進

Er 原子の 4f 準位間の遷移は,量子力学的には禁制遷移 である.固体中の Er は結晶場を受けて対称性が崩れ,4f 準位間の有限の発光遷移確率をもつようになる.ここで, Er の1.54  $\mu$ m の発光に関する遷移(4I<sub>13/2</sub>→4I<sub>15/2</sub>)につい て考える.Er の励起準位から基底準位への遷移速度  $w_r$ は,発光遷移速度  $w_r$ と非発光遷移速度  $w_{nr}$ の和  $w_f = w_r + w_{nr}$ で表される.遷移速度の逆数が寿命である( $1/\tau_r = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr}$ ).実験的に観測される Er の1.54  $\mu$ m 蛍光寿命  $\tau_r$ は、シリコン酸化膜中で~10 ms 以上,Er ドープ単結 晶シリコンでは 1~3 ms 程度の値が報告され<sup>26</sup>),これらの 蛍光寿命はほぼ発光遷移寿命  $\tau_r$ で、1 ms 以下の蛍光寿命 は非発光遷移が関与するためと理解されている.一方, GaAs,GaN では、数百  $\mu$ s の蛍光寿命が観測されてお り,結晶場が強くなることによる発光遷移速度の増加と推 測されている.

本来,禁制遷移である Er の 4f 電子の発光遷移は,強 い結晶場により Er の対称性を崩すことで遷移が可能とな る.Er ドープひずみ Si (SiGe)中に Er をドープした材 料で発光強度の増加が観測され,母材結晶ひずみにより Er への結晶場が増し,発光遷移速度が増加すると推測さ れる<sup>29)</sup>.筆者らは,Er を結晶構成要素のひとつとして結 晶の中に組み込むことで,Er の対称性を大きく崩すこと ができると考えている(図1(f)).Er が結晶の構成元素 である Er<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 結晶の Er の蛍光寿命が,温度にほとんど 依存しない 10~20  $\mu$ s 程度の値である<sup>30)</sup>.これは非発光遷 移速度の増加によるのではなく,Er<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 結晶格子に Er が組み込まれることにより Er に大きな結晶場が作用する 結果,発光遷移速度が増加した結果と理解している.

**16** (16)

発光素子を高いQ値の共振器中に組み込むことで PMD (photon mode density)を増し、発光遷移速度の増加を図る方法が注目されている。Siの微細加工技術が進歩し、10<sup>4</sup>~10<sup>6</sup>の高いQ値のSiマイクロディスク共振器、Siリング共振器、Siフォトニック結晶共振器が実現され、これらの共振器に組み込まれたSi<sup>31)</sup>あるいはEr/Si, Er/SiO<sub>2</sub>, Er/SiGeの発光強度が1~2桁促進される。 金属面を発光素子のそばに置くことでも、PMDの増加による発光の促進効果が得られる<sup>32</sup>.

#### 4.3 Er の非発光遷移とその抑制

図2に示すように、半導体中のErの非発光遷移の要因 は結晶欠陥だけでなく、キャリヤーとの相互作用、高濃度 化によるErイオン間の相互作用が原因でも生じる。

4.3.1 温度消光(図2-②)

単結晶シリコン中の Er の発光強度は低温(10~20 K) から室温に温度を上げることにより2~3桁減少し,室温 では効率が非常に小さい. 高温(室温)では、<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>に励 起された Er が基底状態 4I15/2 に遷移する際に、そのエネ ルギーをフォトン放出に使わず, Er に関連するトラップ 準位へ価電子を励起するためである. その際のエネルギー 不足分をフォノンが補うため、高温で顕著になる. Er ド ープSiにEr濃度以上のOを共添加することで、この温 度消光を抑制できる. Er とホストのキャリヤーの間にエ ネルギー障壁ができるためではないかと考えられる. GaN などのバンドギャップの大きなホストを用いると、低温か ら室温への温度消光が1桁以下になる. Er, Eu, Tm ドー プ GaN<sup>26)</sup> や ZnO<sup>33)</sup> などで,室温で強い発光が得られる. また, Si-nc と Er をドープした酸化膜でも Er 発光の温度 消光が小さくなるが、Er が酸化膜中にあることと Si-nc の実効バンドギャップが増すことが関係している<sup>34)</sup>

4.3.2 オージェ非発光遷移(図2-③)

発光に使われるベきエネルギーが、キャリヤーの励起に 使われることで損失となる過程をオージェ非発光遷移とい い、キャリヤーの関与する発光デバイスでは常に効率を下 げる要因として問題となる。Erドープ半導体では、励起 Erのエネルギーが半導体中の伝導帯(価電子帯)の自由 電子(正孔)やトラップ準位の電子(正孔)を直接励起し て失われる非発光遷移である。ErをSi(キャリヤー)か ら離すことでオージェ非発光遷移を抑制できるが、それ は、同時にキャリヤーによるErの励起効率を下げること になる。しかし、筆者らは、ErをSiから1~2nm離し た酸化膜中に置くことにより、Erの励起効率を大きく下 げずにオージェ非発光遷移を強く抑制することができるこ とを明らかにした(図3)35).細孔内表面をわずかに酸化し



図3 Si中のキャリヤーによる Er の励起と, Er から Si キャ リヤーへのオージェ遷移を, Si 基板と Er との間の SiO<sub>2</sub> スペ ーサー厚の関数として表したもの. Er は酸化膜中にある(文 献 35).

たポーラスシリコンへの Er ドープ<sup>36</sup>, Er と Si-nc を共添 加した酸化膜 (図1(e))<sup>34</sup>, Er ドープ SiO<sub>2</sub>/Si 超格子構 造<sup>37)</sup>で,キャリヤーと Er 間の非対称なエネルギー授受に よりオージェ非発光遷移が抑制され,発光強度が増加す る.問題点は,SiO<sub>2</sub>層が入ることで材料が高抵抗となる ことである.

4.3.3 濃度消光およびアップコンバージョン (図 2-④)

高濃度 Er (>~10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>) では Er イオン間の距離が 1~2 nm になり, Er イオン間のエネルギー移動が容易に なる. 励起された Er のエネルギーが、隣の基底状態にあ る Er を次々に励起し、あるところで欠陥にエネルギーが 吸収されると非発光となる. さらに, 励起 Er が隣の励起 Er をよりエネルギーの高い準位へ励起するアップコンバ ージョンが生じる.高い準位に励起された Er は, 1.54 μm 以外の発光遷移,あるいは,欠陥等への遷移でエネル ギーを失い、結果として1.54 µmの発光遷移が小さくな る. <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> に励起された Er のアップコンバージョンは, 励 起状態の Er の濃度を  $N_2$  とすると、 $C_{up}N_2^2$  に比例する. ここで、 $C_{up}$ はアップコンバージョン係数である、一方、発 光遷移は ω<sub>r</sub>N<sub>2</sub> に比例する. Er のアップコンバージョン 係数 Cup は 0.7~1.7×10<sup>-18</sup> cm<sup>3</sup>/s<sup>38,39)</sup>の値が報告されて おり、 $\tau_r = 1/\omega_r$ が数 ms 以上の Er ドープ Si 系材料では、 Er 濃度が 10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup> 以上でアップコンバージョンが発光遷 移を超えるようになる.筆者らの開発した Er<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 結晶で は、 $N_2$  が  $\sim 10^{22}$ /cm<sup>3</sup> と大きいが、一方  $\tau_r = 1/\omega_r$  が  $\sim 20$ µs であり、 $\omega_{\rm r}$ =5×10<sup>4</sup>/s と  $C_{\rm up}N_2$ (max)~10<sup>-18</sup>×10<sup>22</sup>= 10<sup>4</sup>/sと比べるとアップコンバージョンの影響は小さい.

37巻1号 (2008)





4.3.4 Er<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>結晶

シリコン系材料に Er を不純物として添加する方法で は、Er 固溶限界、高濃度 Er における欠陥の生成、オー ジェ非発光遷移,濃度消光,酸素共添加等による試料の高 抵抗化、アップコンバージョンの問題などを抱えている。 筆者らは、Er, Si, Oを構成元素とする Er-Si-O 結晶が 自己組織化により周期0.9 nmの自然超格子的構造となる こと、10%以上の濃度のErを構成元素として含むが、 Er が結晶の構成要素であるため、高濃度のEr にもかか わらず欠陥が少なく,室温でシュタルク分裂の微細構造 の見える強い発光を示すことを見いだした(図1(f),図 4)40). さらに注目すべきは、蛍光寿命 τ<sub>f</sub>が温度(20 K か ら室温)によらずほぼ一定の10~20μs程度と短く,Er ドープ Si 系材料の~1/100 である。1/τ<sub>f</sub> の光子状態密度 PMD (photon mode density) 依存性を実験的に調べたと ころ、 $1/\tau_{\rm f}$ は PMD にほぼ比例し、この短い蛍光寿命は発 光遷移寿命 r. そのものである(理論的に, 1/r. は PMD に 比例し、非発光遷移寿命 Tur は PMD により変化しない:  $1/\tau_{\rm f}(\rm PMD) = 1/\tau_{\rm r}(\rm PMD) + 1/\tau_{\rm nr})$ . このような速い発光 遷移速度は, Er-Si-O 結晶の強くかつ均一な結晶場が Er に働く効果と考えられる.X線回折や SIMS 組成の分析 により、Er-Si-O 結晶の主要組成は Er<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 結晶である (Shin らのグループも Er-Si-O の結晶を作製し, Er<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> と同定している41). Er<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>の速い発光遷移速度により, 大きな飽和発光強度が得られるとともに、先に述べた高濃 度 Er で問題となるアップコンバージョンの影響が少ない 高強度1.54 µm 発光を可能とする. 10<sup>22</sup>/cm<sup>3</sup> オーダーの 高濃度 Er が結晶の一構成元素として含まれる Er<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 結 晶は、1.54 µm光増幅器あるいはLDの実現可能性をも

つ材料として期待されている.

#### 5. Si-Ge 系材料の発光

Geは、Siとヘテロ接合形成が可能な材料として、また、シリコンフォトニクスの受光素子材料としてもっとも 重要な材料である。ダブルヘテロ接合、Si-Ge超格子、あ るいは、ひずみSi、Si-Ge、Ge量子ドット(QDs: quantum dots)は、シリコンフォトニクスにおけるデバイス構成の 自由度を上げるためにも重要である。Si-QDsとの比較で は、Si-QDsが、通常、絶縁体のSiO2中に形成されるの に対し、Ge-Qdsは半導体Si中に形成可能であり、電気的 励起が可能という特徴をもつ。一方、Ge-QDs同士の融合 や SiGeの形成を避けるためのプロセス制御が重要であ る。

Ge と Si の格子定数の違いは 4% で (Ge: a=5.56 A, Si: a=5.43 A), Si 基板上にナノメートルサイズの Ge の QDs が自己形成される. Ge/Si 接合はタイプ II 構造で, 正孔が Ge 中に,電子が Si 中に分離されるため,単なる Si/Ge 接合では発光効率は非常に小さい (内部量子効率 0.015%,外部量子効率  $3.4 \times 10^{-4}$ %<sup>42</sup>). したがって,電 子と正孔との再結合を高めるために,多層(超格子)構造 が使われる. Si に形成した Ge-QDs を Si で挟んだ Si/Ge-QDs/Si 構造や, Si/Si-Ge 超格子構造での PL, EL が報 告されている. 超格子構造により Si ミニバンドを形成す ることにより (図 5),ミニバンド中の準自由電子と Ge ア イランドに閉じ込められた正孔との再結合が促進され る<sup>43,44)</sup> (外部量子効率 0.04%).実空間,運動量空間の両 空間での直接遷移の可能性を示唆する報告もある. 量子 サイズ効果により,Ge のバルク発光波長 (室温で  $E_6$ =



図5 Si/Ge 超格子のミニバンド形成による e-h 発光性結合 促進.

0.66 eV,  $\lambda_{\rm G}$ =1.88  $\mu$ m)より短波長の光通信波長帯の発 光が可能である.

## **6.** 将来への期待

シリコンフォトニクスは、キーデバイスである Si 光導 波路と共振器を核として,基本的な光デバイス,回路の開 発が急速に行われている.しかし、本稿で扱ったシリコン フォトニクスに組み込まれるべき電気的励起が可能なレー ザー光源と光増幅器の開発が遅れている。当面の製品で は、光源として III-V 化合物半導体 LD を外部からあるい はSiチップ上に組み込むことで進んでいるが、シリコン ベース LD と光増幅器の実現が、高性能、低コストのシリ コンフォトニクス LSI の実現のために必須である。もっ とも望ましいのは、Si,あるいはSiGe 結晶によるLDの 実現であるが、まだ、見通しは立っていない。Erの1.54 μm 発光は, ErSiO が最有力候補で, デバイス化可能な結 晶の開発が急務である.最後に、本稿では述べなかった が, Si上に成長したβ-SiFe<sub>2</sub>の1.54 μm 発光<sup>45</sup>, GaPN ヘテロ接合発光デバイス46)も、シリコンフォトニクスの 光源として非常に期待されていることを付け加えておく.

共同研究者である Prof. A. Polman (AMOLF, Amsterdam), および,研究室の学生諸君に感謝いたします.

#### 文 献

- 1) International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2005 edition (電子情報技術産業協会, 2006)
- P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans and H. Deligianni: "Damascene copper electroplating for chip interconnections," IBM J., 42 (1998) 567-574.

- H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haydl and J. Schneider: "1.54-μm electroluminescence of erbiumdoped silicon grown by molecular beam epitaxy," Appl. Phys. Lett., 46 (1985) 381-383.
- L. T. Canham: "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 1056–1058.
- 5) M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo and H. A. Atwater: "Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> by oxidation," Appl. Phys. Lett., **72** (1998) 2577–2579.
- 6) M. E. Castagna, S. Coffa, M. Monaco, L. Caristia, A. Messina, R. Mangano and C. Bongiorno: "Si-based materials and devices for light emission in silicon," Physica E, 16 (2003) 547-553.
- R. Claps, D. Dimitropoulos, V. Raghunathan, Y. Han and B. Jalali: "Observation of stimulated Raman amplification in silicon waveguides," Opt. Express, 11 (2003) 1731-1739.
- H. Rong, A. Liu, R. Jones, O. Cohen, D. Hak, R. Nicolaescu, A. Fang and M. Paniccia: "An all-silicon Raman laser," Nature, 433 (2005) 292–294.
- H. Rong, R. Jones, A. Liu, O. Cohen, D. Hak, A. Fang and M. Paniccia: "A continuous-wave Raman silicon laser," Nature, 433 (2005) 725–728.
- W. L. Ng, M. A. Lourenço, R. M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao and K. P. Homewood: "An efficient room-temperature silicon-based light-emitting diode," Nature, 410 (2001) 192– 194.
- S. G. Cloutier, C.-H. Hsu, P. A. Kossyrev and J. Xu: "Enhancement of radiative recombination in silicon via phonon localization and selection-rule breaking," Adv. Mater., 18 (2006) 841-844.
- E. Kasper and F. Schäffler: "Strained-layer superlattices: Group-IV compounds," *Semiconductors and Semimetals Vol.* 33, ed. T. P. Pearsall (Academic Press, Boston, 1991) pp. 223-309.
- 13) T. P. Pearsall, J. Bevk, L. C. Feldman, J. M. Bonar, J. P. Mannaerts and A. Ourmazd: "Structurally induced optical transitions in Ge-Si superlattices," Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 729-732.
- 14) G. G. Qin and Y. J. Li: "Photoluminescence mechanism model for oxidized porous silicon and nanoscale-siliconparticle-embedded silicon oxide," Phys. Rev. B, 68 (2003) 085309-1-7.
- 15) B. Gelloz, A. Kojima and N. Koshida: "Highly efficient and stable luminescence of nanocrystalline porous silicon treated by high-pressure water vapor annealing," Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 031107-1–3.
- 16) L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo and F. Priolo: "Optical gain in silicon nanocrystals," Nature, 408 (2000) 440-444.
- 17) J. Valenta, I. Pelant and J. Linnros: "Waveguiding effects in the measurement of optical gain in a layer of Si nanocrystals," Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 1396–1398.
- D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, J. Diener and F. Koch: "Optical properties of silicon nanocrystals," Opt. Mater., 17 (2001) 35-40.
- 19) I. Sychugov, R. Juhasz, A. Galeckas, J. Valenta and J. Linnros: "Single dot optical spectroscopy of silicon nanocrystals: Low temperature measurements," Opt. Mater., 27 (2005) 973-976.
- 20) C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud, O. Guillois, G. Ledoux and F. Huisken: "On the origin of the multi-exponential photoluminescence decay of indirect gap semiconductor

nanocrystals," Phys. Rev. B, 73 (2006) 235318-1-4.

- C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan and E. Martin: "Theoretical descriptions of porous silicon," Thin Solid Films, 255 (1995) 27-34.
- 22) D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski and F. Koch: "Optical properties of Si nanocrystals," Phys. Status Solidi B, 215 (1999) 871-932.
- 23) H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke and A. Axmann: "1.54 μm luminescence of erbium-implanted III-V semiconductors and silicon," Appl. Phys. Lett., 43 (1983) 943-945.
- 24) F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona and A. Irrera: "Role of the energy transfer in the optical properties of undoped and Er-doped interacting Si nanocrystals," J. Appl. Phys., 89 (2001) 264–272.
- 25) Y. Fujiwara: "Room-temperature operation of injection-type  $1.5 \,\mu$ m light-emitting diodes with Er,O-codoped GaAs," Mater. Trans., **46** (2005) 1969–1974.
- 26) A. J. Steckl, J. C. Heikenfeld, D.-S. Lee, M. J. Garter, C. C. Baker, Y. Wang and R. Jones: "Rare-earth-doped GaN: Growth, properties, and fabrication of electroluminescent devices," IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., 8 (2002) 749-766.
- 27) J. H. Park and A. J. Steckl: "Laser action in Eu-doped GaN thin-film cavity at room temperature," Appl. Phys. Lett., 85 (2004) 4588-4590.
- A. Polman: "Erbium implanted thin film photonic materials," J. Appl. Phys., 82 (1997) 1–39.
- 29) T. Ishiyama, S. Nawae, T. Komai, Y. Yamashita, Y. Kamiura, T. Hasegawa, K. Inoue and K. Okuno: "Photoluminescence of Er in strained Si on SiGe layer," J. Appl. Phys., **92** (2002) 3615–3619.
- 30) H. Isshiki, A. Polman and T. Kimura: "Fine structure in the Er-related emission spectra from Er-Si-O complexes at room temperature under carrier mediated excitation," J. Lumin., **102** (2003) 819–824.
- 31) S. Iwamoto, A. Gomyo and Y. Arakawa: "Resonant photoluminescence from crystalline Si with photonic crystal nanocavity structures," *4th International Conference on Group IV Photonics*, FC3, Tokyo (2007).
- 32) E. Takeda, M. Fujii, T. Nakamura, Y. Mochizuki and S. Hayashi: "Enhancement of photoluminescence from excitons in silicon nanocrystals via coupling to surface plasmon polaritons," J. Appl. Phys., **102** (2007) 023506-1-6.
- 33) T. Kimura, T. Fukudome, A. Kaminaka, T. Murakawa and H. Isshiki: "Formation and rare earth doping of ZnO films by sol-gel method," *The 2nd Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors* (*APWS 2004*), Mzn07 (Gyeongju, Korea 2004).
- 34) M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi and K. Yamamoto: " $1.54 \,\mu$ m photoluminescence of Er<sup>3+</sup> doped into SiO<sub>2</sub> films containing Si nanocrystals: Evidence for

energy transfer from Si nanocrystals to  ${\rm Er^{3+},"}$  Appl. Phys. Lett., 71~(1997)~1198--1200.

- 35) T. Kimura, H. Isshiki, S. Ide, T. Shimizu, T. Ishida and R. Saito: "Suppression of Auger deexcitation and temperature quenching of the Er-related 1.54  $\mu$ m emission with an ultrathin oxide interlayer in an Er/SiO<sub>2</sub>/Si structure," J. Appl. Phys., **93** (2003) 2595–2601.
- 36) T. Kimura, A. Yokoi, H. Horiguchi, R. Saito, T. Ikoma and A. Sato: "Electrochemical Er doping of porous silicon and its room-temperature luminescence at ~1.54 μm," Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 983–985.
- 37) J. H. Shin, W. H. Lee and H. S. Han: " $1.54 \,\mu$ m Er<sup>3+</sup> photoluminescent properties of erbium-doped Si/SiO<sub>2</sub> superlattices," Appl. Phys. Lett., **74** (1999) 1573–1575.
- 38) J. F. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt and R. Sauerbrey: "Energy transfer and upconversion in erbium-ytterbium-doped fluoride phosphate glasses," Appl. Phys. B, 74 (2002) 233–236.
- 39) V. Lopez, G. Paez and M. Strojnik: "Characterization of upconversion coefficient in erbium-doped materials," Opt. Lett., **31** (2006) 1660–1662.
- 40) H. Isshiki, T. Ushiyama, K. Masaki and T. Kimura: "Investigation of extremely fast decay of Er-related emission in Er-Si-O crystalline compounds," *E-MRS IUMRS ICEM* 2006 Spring Meeting, Symposium DS3-03, Nice, France (2006).
- 41) K. Suh, J. H. Shin, S.-J. Seo and B.-S. Bae: "Large-scale fabrication of single-phase Er<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> nanocrystal aggregates using Si nanowires," Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 223102-1-3.
- 42) W.-H. Chang, A. T. Chou, W. Y. Chen, H. S. Chang, T.M. Hsu, Z. Pei, P. S. Chen, S. W. Lee, L. S. Lai, S. C. Lu and M.-J. Tsai: "Room-temperature electroluminescence at 1.3 and 1.5 μm from Ge/Si self-assembled quantum dots," Appl. Phys. Lett., 83 (2003) 2958–2960.
- 43) V. G. Talalaev, G. E. Cirlin, A. A. Tonkikh, N. D. Zakharov, P. Werner, U. Gösele, J. W. Tomm and T. Elsaesser: "Miniband-related 1.4-1.8 μm luminescence of Ge/Si quantum dot superlattices," Nanoscale Res. Lett., 1 (2006) 137-153.
- 44) N. D. Zakharov, V. G. Talalaev, P. Werner, A. A. Tonkikh and G. E. Cirlin: "Room-temperature light emission from a highly strained Si/Ge superlattice," Appl. Phys. Lett., 83 (2003) 3084–3086.
- 45) 末益 崇・長谷川文夫:"環境にやさしい直接遷移型半導体 β-FeSi<sub>2</sub>の研究の現状と将来展望",応用物理,69 (2000) 0804-0810.
- 46) H. Yonezu: "Control of structural defects in group III-V-N alloys grown on Si," Semicond. Sci. Technol., 17 (2002) 762– 768.

(2007年8月17日受理)